

文章编号: 1000-5277(2013)01-0048-05

PET 基片上射频磁控溅射不同厚度 ITO 薄膜的光电学特性

郑卫峰, 林丽梅, 吕佩伟, **盖荣权**, 赖发春

(福建师范大学物理与能源学院, 福建 福州 350117)

摘要: 采用射频磁控溅射技术, 室温下在 PET 柔性衬底上沉积不同厚度的掺锡氧化铟 (ITO) 薄膜, 样品的结构、形貌和光电学性质分别用 X 射线衍射仪、原子力显微镜、分光光度计和 Van der Pauw 方法测量. 实验结果表明: 在其它参数不变的情况下, 随着溅射时间的增加薄膜的厚度增大, 而薄膜的颗粒大小和表面粗糙度也随之变大; 方块电阻、电阻率随样品厚度的增加而减小, 相应的迁移率减少, 载流子浓度变大. 当样品厚度为 148 nm 时, 样品的方块电阻为 $26.5 \Omega \cdot \square^{-1}$ 、迁移率为 $19.1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 、载流子浓度为 $8.43 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

关键词: 掺锡氧化铟薄膜; PET 柔性衬底; 厚度; 磁控溅射; 光电学性质

中图分类号: O484.4 文献标志码: A

The Electrical and Optical Properties of Different Thickness ITO Films Deposited on PET Substrates by RF Magnetron Sputtering

ZHENG Wei-feng, LIN Li-mei, Lü Pei-wei, **GAI Rong-quan**, LAI Fa-chun

(College of Physics and Energy, Fujian Normal University, Fuzhou 350117, China)

Abstract: Indium tin oxide (ITO) thin films with different thicknesses were prepared on polyethylene terephthalate (PET) substrates by RF magnetron sputtering at room temperature. The structure, morphology, electrical, and optical properties of the films were investigated by X-ray diffraction, atomic force microscopy, spectrophotometer, and Van der Pauw method, respectively. The experimental results show that the surface grain size, roughness, and carrier concentration of the films increase with the increase of thickness. The sheet resistance, Hall mobility, and transmittance decrease as the film thickness increases. When the thickness is 148 nm, the sheet resistance is $26.5 \Omega \cdot \square^{-1}$, mobility is $19.1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, and carrier concentration is $8.43 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

Key words: indium tin oxide (ITO); PET substrates; thickness; magnetron sputtering; optical and electrical properties

掺锡氧化铟 (Indium Tin Oxide, ITO) 薄膜由于其可在可见光范围内具有高的透射率、在红外区有高的反射率, 且电阻率低, 而广泛用于太阳能电池、液晶显示器、电荷耦合成像器件等领域^[1]. 随着科学技术的发展, 显示技术正朝着柔性化、超薄化方向发展, 低温制备柔性 ITO 薄膜已经成为一大趋势, 所以近年来人们对 ITO 薄膜的研究已渐渐从在硬质衬底上制备转到在柔性有机衬底上来; 与在硬质衬底上沉积的 ITO 膜相比, 在柔性基片上制备的透明导电薄膜不但保留了硬基片透明导电膜的光电性质, 而且具有可挠曲、质量轻、不易破碎、易于大面积生产、便于运输等优点^[2].

制备 ITO 薄膜常见的技术有反应溅射、离子束溅射、射频磁控溅射、反应蒸发法、金属有机化学汽相沉积、喷射热分解、脉冲激光沉积及溶胶凝胶法等^[3-8]. 然而, 柔性衬底的致命弱点是不耐高温

收稿日期: 2012-05-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (11074041); 福建师范大学优秀青年骨干教师培养基金 (fjtdjx2012011)

通信作者: 郑卫峰 (1974 -), 女, 副教授, 主要从事光电子薄膜材料的制备与应用研究工作. zhengwf3@fjnu.edu.cn

及薄膜在衬底上的附着性差,这就给薄膜的沉积带来一定的难度^[5-9],许多科技工作者采用不同的制备技术,研究不同工艺参数(如:溅射气压、氧分压、溅射速率、衬底温度等)对薄膜的结构、光电特性的影响^[10-13]. Kim 等^[14]利用直流磁控溅射方法在 PET 薄膜衬底制备 ITO 膜,当溅射气压为 0.4 Pa,溅射功率为 30 W 时,其薄膜的方块电阻约为 $22 \Omega \cdot \square^{-1}$,透射率超过 80%. Park S K 等^[1]利用射频磁控溅射柔性衬底上获得方块电阻约为 $20 \sim 25 \Omega \cdot \square^{-1}$ ITO 膜. 李玉琼等^[12]在有机衬底上先制备不同的缓冲层,再在缓冲层上制备 ITO,研究缓冲层对薄膜光电特性的影响.

在先前的研究中,笔者利用直流磁控溅射在石英基片上沉积 ITO 薄膜,研究了热处理对薄膜光电学性质的影响^[15]. 本文采用射频磁控溅射的方法在室温条件下在聚乙烯对苯二甲酯(简称 PET)衬底上制备 ITO 薄膜,详细研究厚度变化对制备薄膜的光电学性质的影响.

1 实验

利用 JGP560B II 型超高真空多功能磁控溅射设备,在 PET 柔性衬底(厚度 0.1 mm)上射频磁控溅射沉积 ITO 薄膜,溅射时衬底未进行加热处理. 实验所用靶材是 $\omega(\text{In}_2\text{O}_3) : \omega(\text{SnO}_2) = 9:1$ 陶瓷靶. 溅射前真空腔的气压 $\leq 4 \times 10^{-4}$ Pa,溅射过程中充入氩气作为工作气体,工作气压为 0.5 Pa,溅射功率为 60 W. 每次沉积薄膜前预溅射 5 min,用于清除靶表面的污染物,沉积薄膜的时间分别为 400, 600, 800, 1 000 s,为了叙述方便分别称为样品 A、B、C 和 D. 制备样品的正入射透射光谱用 UV-2450 双光束分光光度计测量,测量的波长范围为 200 ~ 900 nm. 用 Van der Pauw 方法测量薄膜的方块电阻 (R_s) 和载流子迁移率 (μ) 并计算出载流子浓度 (N_c) 和电阻率 (ρ). 采用拟合透射光谱数据的方法来计算薄膜的折射率 (n)、消光系数 (k) 及厚度 (d). 采用 CSPM 4000 型原子力显微镜 (AFM) 在大气环境下观察样品的表面形貌,扫描模式为轻敲模式,扫描面积为 $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$,从 AFM 图像数据中计算得到样品的表面粗糙度和表面颗粒直径. 样品的结晶性能用 Y2000 型 X 射线衍射 (XRD) 仪 (Cu-K α 辐射 $\lambda = 0.154 06 \text{ nm}$) 进行测量,扫描角度为 $25^\circ \sim 70^\circ$.

2 结果与讨论

2.1 结构和形貌

采用拟合透射光谱数据的方法^[15-17],计算得到样品 A-D 的厚度分别为 118, 148, 235, 300 nm (见表 1),比较发现样品的厚度随着溅射时间的增加并非线性增大,当溅射时间从 600 s 变化到 800 s 时,样品的厚度从 148 nm 增加到 235 nm,造成这一现象的原因可能与随着溅射时间的增加,软基片的温度上升,基片温度的上升有利于样品结晶性能的改善^[1],从而薄膜沉积速率发生变化.

图 1 为样品 A-D 的 XRD 图,在样品 B-D 的 XRD 图像中,在 55° 附近可以看到有一个凸起的包,那是 PET 基片的非晶衍射峰. 对于溅射时间为 400 s 和 600 s 的样品 A 和 B, XRD 图像中没有看到衍射峰,说明薄膜应处于非晶态. 而随着溅射时间的增加,样品 C 的衍射峰有 $30.2^\circ, 35.1^\circ, 50.8^\circ, 60.3^\circ$, 分别对应 In_2O_3 的 (222)、(400)、(440) 和 (622) 晶面,说明样品为多晶结构. 但是随着溅射时间的进一步增加, PET 软基片的温度明显上升,制备的样品稍有形变,样品的结晶状态也受到影响,样品 D 中就没有出现 (622) 晶面的衍射峰. 在样品制备的最初阶段,沉积的薄膜较薄时,薄膜一般处于非晶状态,不同的文献阐述薄膜开始形成结晶的厚度各不相同, Kumar K J 等^[3]认为当薄膜厚度超 165 nm 时结晶才开始形成,而 Kim D H 等^[5]认为当薄膜厚度大于 80 nm 时薄膜就处在结晶的状态,笔者制备的样品 C 和 D 的厚度均已超过 200 nm,所以这 2 个样品属于结晶态.

图 2 为样品 A-D 的 AFM 表面形貌图,图 (a) - (d) 分别对应样品 A-D,通过 AFM 的处理软

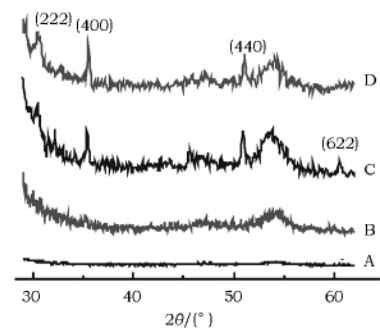


图 1 样品的 XRD 图像

Fig. 1 XRD patterns of the samples

件求得样品 A-D 的均方根粗糙度分别为: 2.19, 2.57, 3.36, 3.04 nm, 而 4 个样品的颗粒尺寸直径约为: 66.1, 69.0, 77.1, 90.7 nm, 由此可见, 随着样品厚度的增加, 薄膜结晶性能提高, 而薄膜表面颗粒大小和表面粗糙度也随之增大。

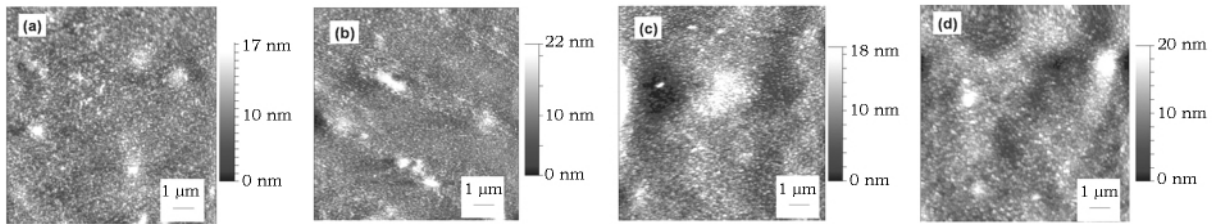


图 2 样品的 AFM 表面形貌图像

Fig. 2 AFM surface images of the samples

2.2 光学性质

图 3 是 PET 衬底和样品 A-D 的透射光谱. 空白 PET 衬底的透射率随波长的增加稍有增大, 在可见光区内 (波长范围 400 ~ 800 nm) 的平均透射率为 84.6%, 最大透射率为 88.67%. 在空白 PET 基片上沉积 ITO 薄膜后, 样品的透射率均比空白基片小一些, 对比在短波段的透射率下降的带边吸收位置, 发现随厚度的增加, 吸收带边往长波方向移动, 表明样品的带隙随膜厚增加有所减小. 图 4 给出随样品厚度变化 4 个样品在 400 ~ 800 nm 波长透射率的平均值以及最大透射率. 薄膜的平均透射率随厚度的增加而从 84.5% 降低至 77.9%, 最大透射率也随着膜厚的增加而降低, 其中膜厚为 148 nm 时, 样品最大透射率为 85.6%. 随着薄膜厚度的增加, 薄膜的结晶性能变好, 表面粗糙度增大, 使得样品的表面光学散射增强^[18], 所以透射率下降.

图 5 是拟合透射光谱得到的折射率, 其数值与文献 [4] 中报道的数值基本一致. 折射率随厚度的增加而减小, 说明随厚度的增加薄膜致密度减小. 图 6 给出消光系数随薄膜厚度变化的情况, 在 400 ~ 900 nm 波长范围内, 样品 A 的消光系数最大, 样品 B 的消光系数最小, 但是所有样品的消光系数均小于 0.05, 说明样品在可见光区的吸收较小.

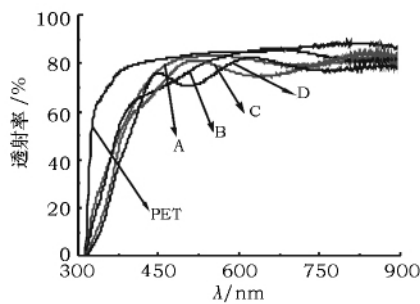


图 3 样品的透射光谱

Fig. 3 Transmittances of the samples

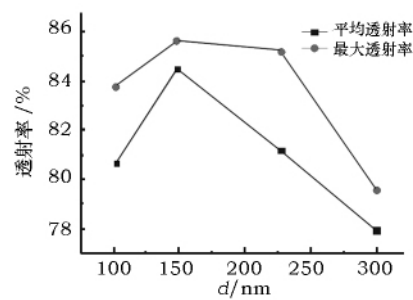


图 4 透射率的平均值和最大透射率随厚度变化曲线

Fig. 4 Change of average transmittance and the maximum transmittance with thickness

2.3 电学性质

表 1 列出了样品的方块电阻、电阻率、载流子浓度和迁移率. 当厚度从 118 nm 增加到 235 nm 时, 样品的方块电阻和电阻率均随厚度的增加而减小, 这是由于随着厚度的增加, 结晶颗粒增大、薄膜的结晶性能变好的缘故. 这也说明了要获得低电阻的 ITO 薄膜, 需要在溅射时提高薄膜的结晶性能. 为了提高样品的结晶性能, 除了优化溅射的工艺参数外, 也可以在沉积薄膜前对衬底进行处理, 如: Kim D H 等^[5] 在氧氛中用离子辐射方式对衬底 PMMA 进行制备前的处理, 从而减小了沉积薄膜的电阻率; 而 Park S K 等^[1] 用射频磁控溅射制备样品时对 PET 衬底进行加热处理, 提高了 ITO 薄膜的电学性质.

对于溅射时间为 1 000 s 的样品 D, 由于其溅射时间相对较长, 基片温度升高较多, 样品的整体外观有些变形, 样品的中间部位已有隆起的现象, 使得该样品的光电性质与其他 3 个样品有较大的差

别, 方块电阻和电阻率均较大.

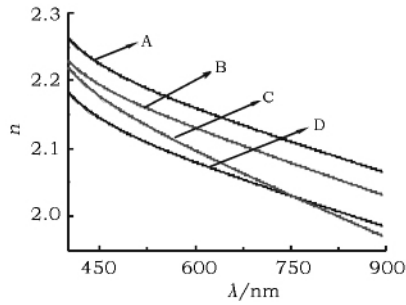


图 5 样品的折射率 (n) 随波长变化曲线

Fig. 5 Variation of refractive index as a function of wavelength

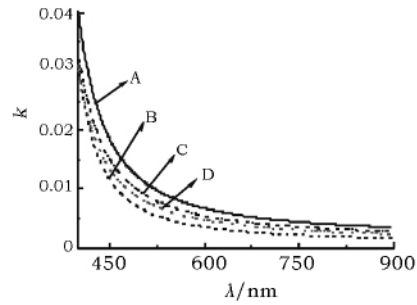


图 6 样品的消光系数 (k) 随波长变化曲线

Fig. 6 Variation of extinction coefficients as a function of wavelength

表 1 样品的厚度、电阻率、载流子浓度和迁移率

Tab. 1 Thickness, resistivity, carrier concentration, and mobility of different samples

样品	d/nm	$R_s/(\Omega \cdot \square^{-1})$	$\mu/(\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	$N_e/(10^{20} \text{cm}^{-3})$	$\rho/(10^{-4} \Omega \cdot \text{cm})$
A	118	32.26	27.70	5.567	3.81
B	148	26.50	19.13	8.434	3.92
C	235	17.07	17.60	8.704	4.08
D	300	25.29	12.46	6.604	7.58

从表 1 可知, 随着厚度的增加样品的迁移率减少, 这是因为随着溅射时间的增加, 衬底的温度也随之升高, 薄膜结晶性能提高, 结晶颗粒变多, 使得晶粒边界散射增强, 载流子迁移率随之下降. 在 ITO 薄膜中, 氧空位和 Sn 替位掺杂是载流子的主要来源, 每个氧空位带两个负电荷可以提供两个自由电子, 而一个四价的 Sn 替代三价的 In 形成 n 型掺杂并可提供一个自由电子^[16]. 比较表 1 的载流子浓度, 发现样品的载流子浓度随膜厚的增加是先增大后减小; 对于样品 C, 有最高的载流子浓度, 可能是它具有较好的结晶性能 (见图 1), Sn 替位 In 较好的缘故; 对于样品 D, 虽然有较好的结晶性能, 但基片在薄膜的沉积过程中由于温度太高已经发生一些形变, 使得载流子数量减小.

3 结论

采用射频磁控溅射方法在厚度为 0.1 mm 的柔性 PET 衬底上, 在其他参数不变的条件下改变溅射时间制备 ITO 薄膜, 制备样品的厚度分别为: 118, 148, 235, 300 nm. 结果表明: 随着溅射时间的增加样品的厚度增大, 薄膜的结晶性能提高, 薄膜的表面颗粒大小和表面粗糙度变大. 所有样品在可见光区都有较高的透射率, 平均透射率接近 80%, 最高透射率在 85% 以上. 样品的方块电阻、电阻率随厚度的增加而减小, 而相应迁移率减少, 载流子浓度变大. 当样品厚度为 148 nm 时, 测得样品的方块电阻为 $26.5 \Omega \cdot \square^{-1}$ 、迁移率为 $19.1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 、载流子浓度为 $8.43 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

参考文献:

- [1] Park S K, Han J I, Kim W K, et al. Deposition of indium-tin-oxide films on polymer substrates for application in plastic-based flat panel displays [J]. Thin Solid Films, 2001, 397: 49–55.
- [2] Tsai S Y, Lu Y M, Lu J J, et al. Comparison with electrical and optical properties of zinc oxide films deposited on the glass and PET substrates [J]. Surf Coat Technol, 2006, 200: 3241–3244.
- [3] Kumar K J, Raju N R C, Subrahmanyam A. Thickness dependent physical and photocatalytic properties of ITO thin films prepared by reactive DC magnetron sputtering [J]. Appl Surf Sci, 2011, 257: 3075–3080.
- [4] Raoufi D, Kiasatpour A, Fallah H R, et al. Surface characterization and microstructure of ITO thin films at different annealing temperatures [J]. Appl Surf Sci, 2007, 253: 9085–9090.
- [5] Kim D H, Park M R, Lee H J, et al. Thickness dependence of electrical properties of ITO film deposited on a

- plastic substrate by RF magnetron sputtering [J]. *Appl Surf Sci*, 2006, 253: 409–411.
- [6] Nisha M, Jayaraj M K. Influence of RF power and fluorine doping on the properties of sputtered ITO thin films [J]. *Appl Surf Sci*, 2008, 255: 1790–1795.
- [7] Kim J H, Jeon K A, Kim G H, et al. Electrical, structural, and optical properties of ITO thin films prepared at room temperature by pulsed laser deposition [J]. *Appl Surf Sci*, 2006, 252: 4834–4837.
- [8] Hao Lei, Diao Xungang, Xu Huaizhe. Thickness dependence of structural electrical and optical properties of indium tin oxide (ITO) films deposited on PET substrates [J]. *Appl Surf Sci*, 2008, 254: 3504–3508.
- [9] Boehmea M, Charton C. Properties of ITO on PET film in dependence on the coating conditions and thermal processing [J]. *Surf Coat Technol* 2005, 200: 932–935.
- [10] Lee Dong-ho, Shim Shang-hun, Choi Jin-sik, et al. The effect of electro-annealing on the electrical properties of ITO film on colorless polyimide substrate [J]. *Appl Surf Sci*, 2008, 254: 4650–4654.
- [11] Yang Chih-hao, Lee Shih-chin, Lee Tien-chai, et al. Electrical and optical properties of indium tin oxide films prepared on plastic substrates by radio frequency magnetron sputtering [J]. *Thin Solid Films*, 2007, 516: 1984–1991.
- [12] 李玉琼, 俞志农, 冷健, 等. 无机缓冲层对软性 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$ 薄膜光电及耐弯曲性能影响的研究 [J]. *光学学报*, 2010, 30 (4): 1205–1210.
- [13] Fortunato E, Nunes P, Marques A. Transparent conductive ZnO: Al thin film deposited on polymer substrates by RF magnetron sputtering [J]. *Surf Coat Technol*, 2002, 151/152: 247–251.
- [14] Kim H H, Lee M Y, Kim K T, et al. Transparent conducting ITO films reactively sputtered on polyethylene terephthalate substrates without heat treatment [J]. *Int J Mod Phys B*, 2003, 17: 1242–1247.
- [15] 林丽梅, 赖发春, 林永钟, 等. 热处理对直流磁控溅射 ITO 薄膜光电学性质的影响 [J]. *福建师范大学学报: 自然科学版*, 2006, 22 (3): 42–46.
- [16] Lin Limei, Lai Fachun, Qu Yan, et al. Influence of annealing in N_2 on the properties of $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ thin films prepared by direct current magnetron sputtering [J]. *Mater Sci Eng B*, 2007, 138: 166–171.
- [17] 范丽琴, 裴瑜, 林丽梅, 等. 溅射功率对掺铝氧化锌薄膜光电学性质的影响 [J]. *福建师范大学学报: 自然科学版*, 2008, 24 (5): 44–48.
- [18] Lai Fachun, Li Ming, Wang Haiqian, et al. Optical scattering characteristic of annealed niobium-oxide films [J]. *Thin Solid Films*, 2005, 488: 314–320.

(责任编辑: 黄家瑜)